

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-040017

(43)Date of publication of application : 10.02.1995

(51)Int.Cl.

B22D 11/12

B22D 11/00

B22D 11/06

B22D 11/10

B41N 1/08

(21)Application number : 05-205615

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1993

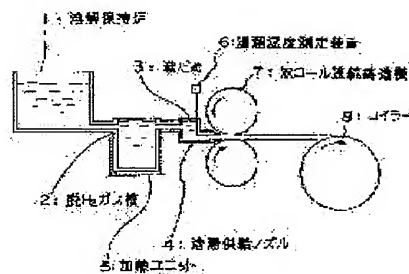
(72)Inventor : SAWADA HIROKAZU  
UESUGI AKIO

## (54) PRODUCTION OF SUPPORTING BODY FOR PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce a stable planographic printing plate by reducing the unevenness of the quantity of an aluminum supporting body, improving the yield of electrolytic surface roughening treatment, eliminating the surface defect causing the fault printing, restraining the unevenness of mechanism strength as the planographic printing plate and completely eliminating trouble, such as cutting-off of the plate during printing work.

**CONSTITUTION:** Molten metal temp. just before a caster 7 is adjusted so that the temp. at the time of starting the casting is higher than the temp. at the time of stationarily operating by  $\geq 20^{\circ}\text{C}$  or further, the temp. at the starting the casting is adjusted to  $710-740^{\circ}\text{C}$  and the temp. at the time of stationarily operating is adjusted  $670-700^{\circ}\text{C}$ . Further, degassing treatment is applied to the molten aluminum just before the continuous caster 7 and H<sub>2</sub> concn. in the molten metal just after the degassing treatment is made to be  $\leq 0.12\text{cc}/100\text{g}$  and the H<sub>2</sub> concn. in the molten metal just before the twin rolls 7 is made to be  $\leq 0.15\text{cc}/100\text{g}$ .



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]In a manufacturing method of a base material for planography blocks which carries out surface roughening of the aluminum support which performed cold rolling and heat treatment once or more, respectively, and set right further after carrying out continuous casting rolling directly with a congruence roll from an aluminum molten metal tabular, A manufacturing method of a base material for planography blocks performing continuous casting rolling as it becomes higher not less than 20 \*\* than temperature of steady operation of molten metal temperature in front of said continuous casting machine of temperature at the time of a casting start.

[Claim 2]A manufacturing method of the base material for planography blocks according to claim 1 making molten metal temperature in front of said continuous casting machine into the range of 710 \*\* – 740 \*\* at the time of a casting start, lowering temperature at the time of steady operation to the range of 670 \*\* – 700 \*\* after that, and performing continuous casting rolling.

[Claim 3]In a manufacturing method of a base material for planography blocks which carries out surface roughening of the aluminum support which performed cold rolling and heat treatment once or more, respectively, and set right further after carrying out continuous casting rolling directly with a congruence roll from an aluminum molten metal tabular, Perform deH<sub>2</sub> gassing to a dissolved aluminum molten metal in front of said continuous casting machine, and H<sub>2</sub> gas concentration in a molten metal immediately after deH<sub>2</sub> gassing in 0.12cc/100 g or less. And a manufacturing method of a base material for planography blocks, wherein H<sub>2</sub> gas concentration in a molten metal in front of a congruence roll is 0.15cc/100 g or less.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention is a thing about the manufacturing method of aluminum support with little [ that there is no defect of the shape of a surface crack ] intensity variation about the manufacturing method of the base material for planography blocks especially it is easy to be especially electrolysis surface roughening nature.

[0002]

[Description of the Prior Art] As the aluminum support for printing plates, especially a base material for offset plates, the aluminum plate (an aluminum alloy plate is included) is used. In order to use an aluminum plate as a base material for offset plates generally, it is required to have a moderate adhesive property and water retention with photosensitive materials. For the purpose, surface roughening of the surface of an aluminum plate must be carried out so that it may have uniform and precise grain. When this surface roughening process actually performs offset printing after platemaking, in influence remarkable to the printing performance and print durability of a plate, it is that of \*\*\*\*\* and that quality serves as an important element on plate manufacture.

[0003] As the surface roughening method of the aluminum support for printing plates, the alternating-current-electrolysis etching method is generally adopted, and special police box waveform current, such as ordinary sinusoidal wave alternative current current and a square wave, is used as current. And although alternating current performs the surface roughening process of an aluminum plate by making suitable electrodes, such as black lead, into a counter electrode and it is usually carried out by one processing, on the whole, the pit depth obtained there is shallow, and inferior to print durability ability. For this reason, many methods are proposed so that an aluminum plate with a pit preferred as a base material for printing plates which has the grain which exists uniformly and precisely where the depth is deep may be obtained compared with that diameter. The surface roughening method using a special electrolytic power supply waveform as the method (JP,53-67507,A), The combination (JP,56-29699,A) of the ratio (JP,54-65607,A) of quantity of electricity at the time of the anode at the time of the electrolysis surface roughening using exchange and the negative pole, the power source waveform (JP,55-25381,A), and the energizing amount per unit area, etc. are known. Having made it cooperate with mechanical surface roughening etc. (JP,55-142695,A) is known.

[0004] On the other hand, as a manufacturing method of aluminum support, Carry out dissolution maintenance of the ingot of aluminum, and slab (400-600 mm in thickness, 1000-2000 mm in width, and 2000-6000 mm in length) is cast, After passing through the facing process of cutting every 3-10 mm applying the impurity organization portion of a slab surface to a facing machine, for equalization of removal of the stress inside slab, and an organization, in a soaking pit, 480-540 \*\* of soak-ized down stream processing held for 6 to 12 hours is performed, and it hot-rolls at 480-540 \*\* after an appropriate time. After rolling in thickness of 5-40 mm with hot-rolling, it cold-rolls in predetermined thickness at a room temperature. After annealing after that for equalization of an organization and uniforming a rolling organization etc., it cold-rolls in regular thickness, and it sets right in order to use a board with sufficient display flatness. Thus, made aluminum support was used as the base material for planography blocks.

[0005] However, especially in the case of an electrolysis surface roughening process, it tends to be influenced by the target aluminum support, When aluminum support was manufactured through the process of dissolution maintenance -> casting -> facing -> soak, heating and cooling were repeated, and even if there was a process of shaving off a surface layer called facing, dispersion, such as a metal alloy ingredient, was produced in the surface layer, and it had become a cause of the yield fall as a planography block.

[0006] On the other hand, as a method of making the good planography block of the yield which was excellent in quality when these people lessened variation in the construction material of aluminum support previously and raised the yield of an electrolysis surface roughening process, In the manufacturing method of the aluminum support which performed cold rolling, heat treatment, and reform after performing casting and hot-rolling continuously from the aluminum molten metal and making the hot-rolling coil of sheet metal form, The manufacturing method of the base material for planography blocks, wherein the temperature distribution of the molten metal in said molten metal feeding nozzle is less than 30 \*\* in a nozzle tip was proposed. (The Japanese-Patent-Application-No. No. 72842 [ five to ] specification)

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the method proposed previously, when crosswise minute amount alloy-content distribution was able to be made uniform and surface roughening was carried out by making the temperature distribution width of a molten metal become less than 30 \*\*, were able to obtain uniform grain, but, When a congruence roll performed continuous casting, it turned out that strip processing will be performed at the same time it carries out cooling coagulation of the aluminum molten metal, and there is fault that the temperature of aluminum molten metal is not too high, or strip processing will be uniformly impossible if too low. In a temperature suitable for being

stabilized on fixed conditions and performing continuous casting, at the time of a continuous casting start, it solidified immediately and the fault that continuous casting could not be started also found a certain thing. Since  $H_2$  gas concentration in a molten metal was not controlled, when there was more  $H_2$  gas in a molten metal than the specified quantity, it turned out that an opening will remain in the inside of a base material, and the surface, and there is fault which leads to a surface defect or a tensile strength fall. When performing continuous casting to tabular directly especially using a congruence roll, the defect of the surface neighborhood will have a big adverse effect on a final product.

[0008]The purpose of this invention lessens variation in the construction material of aluminum support, and raises the yield of an electrolysis surface roughening process, and. It is in pressing down the variation in the mechanical strength as a planography block, sweeping away the fault that a version cuts during a print job, and providing the manufacturing method of the stable base material for planography blocks.

[0009]

[Means for Solving the Problem and its Function]This invention persons find out this invention, as a result of having studied wholeheartedly relation between aluminum support and an electrolysis surface roughening process. Namely, after the purpose of describing this invention above carries out continuous casting rolling directly with a congruence roll from \*\* aluminum molten metal tabular, In a manufacturing method of a base material for planography blocks which carries out surface roughening of the aluminum support which performed cold rolling and heat treatment once or more, respectively, and set right further, A manufacturing method of a base material for planography blocks performing continuous casting as it becomes higher not less than 20 \*\* than temperature of steady operation of molten metal temperature in front of said casting machine of temperature at the time of a casting start.

\*\* A manufacturing method of a base material for planography blocks given in the preceding clause 1 making molten metal temperature in front of said continuous casting machine into the range of 710 \*\* – 740 \*\* at the time of a casting start, lowering temperature at the time of steady operation to the range of 670 \*\* – 700 \*\* after that, and performing continuous casting.

\*\* In a manufacturing method of a base material for planography blocks which carries out surface roughening of the aluminum support which performed cold rolling and heat treatment once or more, respectively, and set right further after carrying out continuous casting rolling directly with a congruence roll from an aluminum molten metal tabular, Perform de $H_2$  gassing to a dissolved aluminum molten metal in front of said continuous casting machine, and  $H_2$  gas concentration in a molten metal immediately after de $H_2$  gassing in 0.12cc/100 g or less. And a manufacturing method of a base material for planography blocks, wherein  $H_2$  gas concentration in a molten metal in front of a congruence roll is 0.15cc/100 g or less. Be alike is attained.

[0010]In this invention, methods, such as a Hunter process and the 3C method, can be used from an aluminum molten metal as a method of carrying out continuous casting rolling directly with a congruence roll tabular. A method of creating a coil of sheet metal is indicated by JP,60-238001,A and JP,60-240360,A. Molten-metal-temperature distribution of the cross direction in a molten metal feeding nozzle is carried out within a fixed range in a nozzle tip. Molten metal temperature at the time of a casting start is made higher not less than 20 degrees than molten metal temperature at the time of steady operation. In addition, it is preferred to make it temperature at the time of a casting start become 710–740 \*\* and a range whose temperature at the time of steady operation is 670–700 \*\* still more desirably. By doing so, it is low cost and a base material for planography blocks which was excellent in surface roughening nature can be manufactured with a sufficient yield. In this invention, a method of changing temperature of a fusion furnace and a holding furnace, and a method of establishing a heating method between a fusion furnace and a holding furnace, and a molten metal feeding nozzle, and heating only at the time of a casting start are used as a method of changing molten metal temperature at the time of steady operation, at the time of a casting start. Although a method of using and blowing inactive gas, such as Ar gas, for a rotary nozzle for example, into a molten metal with degassing treatment in this invention, and removing  $H_2$  gas is common, this invention is not limited to this method. Tele Gas Act etc. are used for measurement of  $H_2$  gas concentration.

[0011]It explains still more concretely about one example of an embodiment of a manufacturing method of aluminum support used for this invention using a process key map of drawing 1. 1 is carried out with a melting holding furnace, and dissolution maintenance of the ingot is carried out here. From here, a molten metal passes along the degasifying tub 2, and is sent to the congruence roll continuous casting machine 7 through the molten metal feeding nozzle 4 via the cold slug well 3. As for  $H_2$  gas concentration in a molten metal immediately after degassing treatment, in that case, it is [  $H_2$  gas concentration in a molten metal in front of 0.12cc/100 g or less and a congruence roll ] preferred to control in 0.15cc/100 g or less. Molten metal temperature is controlled using the warming unit 5 provided between a nozzle and a melting holding furnace so that temperature at the time of a casting start might become higher not less than 20 \*\* than temperature at the time of steady operation. As for temperature at the time of 710 \*\* – 740 \*\* steady operation, 670 \*\* – 700 \*\* are [ temperature at the time of said casting start in that case ] desirable. In a congruence roll continuous casting machine, 4–30-mm-thick sheet metal is formed directly from an aluminum molten metal. As it is succeedingly shown in drawing 2, drawing 3, and drawing 4, respectively after rolling round by the coiler 8, it applies to the cold rolling mill 9, the heat treatment process 10, and the orthodontic appliance 11, and aluminum support is manufactured.

[0012]If it explains in more detail about those manufacturing conditions, it is necessary to make it hold to temperature more than the melting point of aluminum, and the temperature will change with aluminum alloy ingredients timely in the melting holding furnace 1. Generally it is not less than 800 \*\*. An inactive gas purge, flux processing, etc. are suitably performed as control of oxide generating of an aluminum molten metal, and an exclusion measure of an alkaline metal

which becomes harmful on quality. A degasifying tub is used for regulation of  $H_2$  gas concentration, and  $H_2$  gas concentration is controlled in 0.12cc/100 g or less. It is succeedingly cast through a molten metal feeding nozzle by casting machine like a congruence roll continuous casting machine. Molten metal temperature in front of a molten metal feeding nozzle is measured in that case, and it is higher than temperature at the time of steady operation not less than 20 °C in temperature at the time of a casting start, and at the time [ molten metal temperature / in front of a casting machine ] of a casting start, temperature at the time of steady operation shall be 670 °C – 700 °C, and is supplied to 710 °C – 740 °C. As a changing method of humidity, a method of establishing a heating method between a melting holding furnace and a nozzle is used, such as providing a warming unit, for example in a degasifying tub. That is, raise an output of a warming unit only at the time of a casting start, and it is made for molten metal temperature to be 710–740 °C, and comes to become the molten metal temperature of 670–700 °C in lowering an output or turning off at the time of steady operation. Although it is in a casting method variously, there are a Hunter process, the 3C method, etc. as a congruence roll continuous casting process which is working industrially now. Although casting temperature changes with a method and alloys, near 700 °C is used. When a Hunter process and the 3C method are adopted, a molten metal is solidified and strip processing can be performed between congruence rolls. Thus, with the cold rolling mill 9, an obtained plate is rolled in regular thickness. In order to arrange a size of a crystal grain in that case, the heat treatment processes 10, such as intermediate annealing, may be performed, and also the cold rolling mill 9 may be inserted. Next, it sets right with the orthodontic appliance 11, predetermined smoothness is given, aluminum support is made, and surface roughening of this is carried out. Reform may be included in the last cold rolling and may be performed.

[0013]A method of surface roughening of a base material for planography blocks in this invention is used in some numbers mechanical surface roughening, chemical surface roughening, electrochemical surface roughening, those combination, etc. As a mechanical graining method, there are a ball grain, a wire grain, a brassie grain, a liquid-honing method, etc., for example. As the electrochemical graining method, an alternating-current-electrolysis etching method is generally adopted, and special alternating currents, such as ordinary sinusoidal wave alternative current or a square wave, are used as current. As pretreatment of this electrochemical graining, an etching process may be carried out with caustic alkali of sodium etc.

[0014]When performing electrochemical surface roughening, it is good for surface roughening to be carried out by alternating current in solution of chloride or a nitric acid subject. It explains to details below. First, alkali etching of the aluminum support is carried out. Desirable alkali chemicals are caustic alkali of sodium, caustic potash, meta-sodium silicate, sodium carbonate, sodium aluminate, gluconic acid soda, etc. 0.01 to 20% of concentration and temperature are

$0.1 - 5 \text{ g/m}^2$  as etching quantity that it is appropriate for 20–90 °C and time to be chosen from a range between 5 sec – 5min, and desirable.

[0015]In the case of a base material especially with many impurities,  $0.01 - 1 \text{ g/m}^2$  is suitable. (JP,1-237197,A). Then, since a substance (smut) insoluble to alkali remains on the surface of an aluminum plate which carried out alkali etching, a desmut treatment may be performed if needed.

[0016]Although pretreatment is as above-mentioned, alternating-current-electrolysis etching of it is succeedingly carried out in an electrolysis solution which makes chloride or nitric acid a subject as this invention. As frequency of alternating-current-electrolysis current, 0.1–100 Hz is 0.1–1.0, or 10–60 Hz more preferably. As liquid concentration, as a dissolved amount of aluminum in 5–50g [ l. ] /and a bath, 3–150g/l. l. is more preferably suitable in 50g /or less, and it is 2–20g/l. more preferably. Although an additive may be put in as occasion demands, when mass-producing, liquid

concentration control etc. become difficult. Although  $5 - 100 \text{ A/dm}^2$  is suitable for current density, its  $10 - 80 \text{ A/dm}^2$  is more preferred. Although chosen by ingredient of quality to search for and aluminum support used timely as a power source waveform, it is more preferred to use a special police box waveform of a statement for JP,56-19280,B and JP,55-19191,B each gazette. Such a waveform and liquid conditions are chosen by ingredient etc. of quality searched for with quantity of electricity, and aluminum support used timely.

[0017]Aluminum by which electrolysis surface roughening was carried out immerses in an alkali solution as a part of smut processing to the next, and dissolves smut. As alkali chemicals, although there are caustic alkali of sodium etc. in some numbers, a thing of PH of 10 more than, temperature of 25–60 °C, and 1 to 10 sec of immersion time performed extremely for a short time is preferred. Next, it is immersed in a sulfuric acid subject's liquid. As liquid conditions for sulfuric acid, concentration of 50–400g/l. lower than before and temperature of 25–65 °C are preferred. If concentration of sulfuric acid shall be made or more [ 400g/ ] into one and temperature shall be not less than 65 °C, corrosion of a processing tub etc. will become large, and moreover in an aluminum alloy with 0.3% or more of manganese, grain by which surface roughening was carried out electrochemically will collapse. Since print durability will decline if a dissolved amount of an aluminum base material is etched as for more than  $0.2 \text{ g/m}^2$ , it is preferred to use below  $0.2 \text{ g/m}^2$ .

[0018]An anodic oxide film is good  $0.1 - 10 \text{ g/m}^2$  and to form  $0.3 - 5 \text{ g/m}^2$  in the surface more preferably. Since a processing condition of anodization changes with the electrolysis solutions used variously, it is not generally determined, but a range whose concentration of an electrolysis solution is generally 1 to 80-% of the weight, 5–70 °C of solution

temperature, current density  $0.5 - 60 \text{ A/cm}^2$ , voltage 1–100V, and electrolysis time 1 second – 5 minutes is suitable for it. Thus, since an aluminum plate with an obtained anodic oxide film of grain is excellent in hydrophilic nature according to stability in itself, a photosensitive coat can also be provided upwards promptly, but a surface treatment can be performed further as occasion demands.

[0019]For example, a silicate layer by an alkali metal silicate indicated previously or undercoat which consists of

hydrophilic high molecular compounds can be provided. Coverage of undercoat has preferred  $5 - 150 \text{ mg/m}^2$ .

[0020]Next, a photosensitive coat is provided on aluminum support processed in this way, image exposure and after developing negatives and engraving, it sets to a printing machine and printing is started.

[0021]

[Example]

(Example-1, comparative example-1, -2, -3) Using the continuous casting apparatus shown in drawing 1, the aluminum molten metal which carried out dissolution maintenance with the melting holding furnace 1 was sent to the reservoir 3 via the deH<sub>2</sub> gas tub 2, from the molten metal feeding nozzle 4, the water-cooled congruence roll continuous casting machine 7 was supplied, and continuous casting of the 7-mm-thick board was carried out. By eye 3 a pouring basin, the molten metal temperature before casting was measured using the thermometer 6 at that time. By changing the heating conditions of a warming unit, it is at the continuous casting start and steady operation time, the molten metal temperature before continuous casting was changed, and the sample used as example-1 of this invention and comparative example-1, -2, and -3 was cast. The cast metal plate after continuous casting went into steady operation about the example for which continuous casting was possible was extracted, and it was considered as the evaluation sample. As a method of evaluating the homogeneity of continuous casting rolling, several crystalline structures of the section of a 7-mm-thick cast metal plate were observed to the rolling direction. After rolling the same cast metal plate to t0.5mm with cold rolling and performing heat treatment for [ 500 \*\* ] 10 minutes, it set right by making t0.24 with the last rolling. Thus, using the made aluminum plate as a base material for planography blocks, it etched at the temperature of 50

\*\* so that etching quantity might become  $5 \text{ g/m}^2$  with a caustic soda aqueous solution 15%, and it was immersed 10 sec into the sulfuric acid solution (150g [ l. ] /and 50 \*\*) after rinsing, and DESUMATTO and rinsed. Surface roughening of the base material was electrochemically carried out to JP,55-19191,B in a 16g/l. nitric acid solution using the police box waveform current of a statement. As an electrolytic condition, quantity of electricity became anode voltage  $V_A=14 \text{ volt}$ ,

and it was made to serve as  $350 \text{ C} / \text{dm}^2$  as cathode voltage  $V_C=12 \text{ volt}$  at the time of the anode.

[0022]Like the above, the following constituent was applied to the substrates 1-4 which created by carrying out so that

the spreading weight after desiccation might become  $2.0 \text{ g/m}^2$ , and the photosensitive layer was provided.

(Sensitizing solution)

N- (4-hydroxyphenyl), and methacrylamide / 2-hydroxyethyl methacrylate / acrylonitrile / methyl methacrylate / methacrylic acid (=15:10:30:38:7 mole ratio) copolymer (average molecular weight 60000). .....6 fluoridation phosphate of 5.0g 4-diazodiphenylamine and the condensate of formaldehyde . ....0.5 g Phosphorous acid. ....0.05 g [ ... to the photosensitive planographic printing plate which was carried out in this way and produced 100.0g ] JIKUTORIAPYU blue BOH (made by the Hodogaya Chemicals company) .... 0.1 g 2-methoxyethanol After it let the transparent negative film pass in the vacuum printing frame and the metal halide lamp of 3kw performed exposure for 50 seconds from the distance of 1 m, negatives were developed with the developing solution of the following presentation, gum length was carried out in gum arabic solution, and it was considered as the monotonous printing plate.

[0023]

(Developing solution) Sodium sulfite . ....5.0g benzyl alcohol .... 30.0g sodium carbonate . .... 5.0g isopropyl sodium naphthalenesulfonate .... [ .. As a result of printing in the usual procedure using the planography block engraved by carrying out in this way 1000.0 g, a result of Table 1 was brought. ] 12.0 g Pure water

[0024]

[Table 1]

表 1

試料 No.	試料内記	溶湯温度		連続鋳造	定常運転時に採取したサンプルの評価	
		連続鋳造開始時	連続鋳造定常運転時		結晶組織の均一性	印刷性
1	実施例-1	725℃	685℃	可能	均一	良好
2	比較例-1	725℃	725℃	可能	不均一	不良
3	比較例-2	725℃	750℃	可能だが不安定	——	——
4	比較例-3	685℃	——	不可	——	——

[0025]The base material for planography blocks which was uniform and excelled [ make / temperature at the time of a continuous casting start / higher not less than 20 \*\* than the time of steady operation ] molten metal temperature also in printing nature as shown in an upper table was able to be manufactured.

[0026](Example-2, -3, comparative example-4, -5) Fe:0.3%, Si:0.07%, Cu:0.01%, Ti : 0.03% is included, The remainder produced the aluminum molten metal which are aluminum and an inevitable impurity with the melting holding furnace 1, Ar

gas was blown into the molten metal by the deH<sub>2</sub> gas tub 2, and H<sub>2</sub> gas removal was performed. The molten metal which performed H<sub>2</sub> gas removal is sent to the congruence roll continuous casting machine 7 through the molten metal feeding nozzle 4 via the cold slug well 3, and continuous casting rolling is carried out directly tabular. In order to check the concentration of H<sub>2</sub> gas, H<sub>2</sub> gas concentration of the molten metal immediately after deH<sub>2</sub> gassing and the molten metal in a molten metal feeding nozzle exit was measured. Tele Gas Act etc. are used for measurement of H<sub>2</sub> gas concentration. In order to obtain example-2 of this invention, -3 and comparative example-4, and -5, continuous casting rolling of the t7mm board was carried out on H<sub>2</sub> gas concentration conditions various by not performing degassing treatment or changing the aeration time of Ar gas etc. After rolling to t0.5mm with cold rolling furthermore and performing heat treatment for 10 minutes at 500 \*\*, it set right by making t0.24 with the last rolling. This board was used as the planography block by the same method as said example-1, comparative example-2, and -3, the print test was carried out, and the printing failure generating existence on the surface of printed matter was investigated. The items and the test result of test material are shown in Table 2.

[0027]

[Table 2]

表 2

サンプル	H <sub>2</sub> ガス濃度(cc/100g)		印刷不良
	脱ガス直後	ノズル出口	
5 実施例-2	0.10	0.12	無
6 実施例-3	0.12	0.15	無
7 比較例-4	0.15	0.20	有
8 比較例-5	0.60	0.62	有

[0028]As shown in Table 2, by carrying out H<sub>2</sub> gas concentration in 0.15cc/100 g or less in 0.12cc/100 g or less and a nozzle exit in immediately after degasifying. When the part on the planography block equivalent to the part generated in comparative example-4 of printing failure and -5 was observed, it has checked that the defect had occurred on the surface.

[0029]

[Effect of the Invention]As mentioned above, the planography block manufactured by the manufacturing method of the base material for planography blocks of this invention became that in which printing performance was excellent as a result of raising the yield of an electrolysis surface roughening process and excelling in surface roughening fitness. Generating of printing failure was able to be prevented because a defect decreases in aluminum support. Variation in mechanical properties like tensile strength was lessened, and the problem that a version will go out during a print job has been solved. The effect of reduction of the raw-material cost by the manufacturing process of aluminum support having been stabilized and having been rationalized is also large, and it contributes to upgrading and cost reduction of the base material for planography blocks greatly especially.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The key map of the process of one example of the continuous casting process of the manufacturing method of the base material for planography blocks of this invention.

[Drawing 2]The key map of one example of the cold rolling process of the manufacturing method of the base material for planography blocks of this invention

[Drawing 3]The key map of one example of the heat treatment process of the manufacturing method of the base material for planography blocks of this invention

[Drawing 4]The key map of one example of the orthodontic appliance of the manufacturing method of the base material for planography blocks of this invention

[Description of Notations]

- 1 Melting holding furnace
- 2 DeH<sub>2</sub> gas tub
- 3 Eye a pouring basin
- 4 Molten metal feeding nozzle
- 5 Warming unit
- 6 Pouring basin temperature measurement device
- 7 Congruence roll continuous casting machine
- 8 Coiler

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-40017

(43) 公開日 平成7年(1995)2月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 D 11/12	A	7362-4E		
11/00	E	7362-4E		
11/06	3 3 0 B	7362-4E		
11/10	E	7362-4E		
	J	7362-4E		

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-205615

(22) 出願日 平成5年(1993)7月29日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 澤田 宏和

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(72) 発明者 上杉 彰男

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

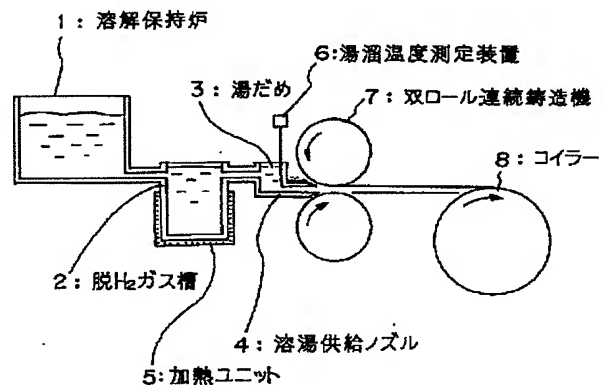
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 平版印刷版用支持体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 アルミニウム支持体の材質のバラツキを少くし、電解粗面化処理の得率を向上させると共に、印刷不良の原因となる表面の欠陥を無くし、さらに、平版印刷版としての機械的強度のバラツキを押さえ、印刷作業中に版が切断するといった不具合を一掃し、安定した平版印刷版を作る。

【構成】 鑄造機直前の溶湯温度を鑄造開始時の温度が定常運転時の温度より20℃以上高くなるように、またはさらに鑄造開始時において710℃～740℃、定常運転時の温度を670℃～700℃になるように調節する。又、連続鑄造機直前の溶解したアルミニウム溶湯に脱ガス処理を施し、脱ガス処理直後の溶湯中のH<sub>2</sub>ガス濃度が0.12cc/100g以下で双ロール直前における溶湯中のH<sub>2</sub>ガス濃度が0.15cc/100以下にする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム溶湯から双ロールで直接板状に連続鋳造圧延した後、冷間圧延、熱処理をそれぞれ1回以上行ない、さらに矯正を行なったアルミニウム支持体を粗面化する平版印刷版用支持体の製造方法において、前記連続鋳造機直前の溶湯温度を鋳造開始時の温度が定常運転の温度より20℃以上高くなるようにして連続鋳造圧延を行なうことを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項2】 前記連続鋳造機直前の溶湯温度を鋳造開始時において710℃～740℃の範囲とし、その後定常運転時の温度を670℃～700℃の範囲まで下げて連続鋳造圧延を行なうことを特徴とする請求項1記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

【請求項3】 アルミニウム溶湯から双ロールで直接板状に連続鋳造圧延した後、冷間圧延、熱処理をそれぞれ1回以上行ない、さらに矯正を行なったアルミニウム支持体を粗面化する平版印刷版用支持体の製造方法において、前記連続鋳造機直前の溶解したアルミニウム溶湯に、脱H<sub>2</sub>ガス処理を施し、脱H<sub>2</sub>ガス処理直後の、溶湯中のH<sub>2</sub>ガス濃度が0.12cc/100g以下で、かつ双ロール直前における溶湯中のH<sub>2</sub>ガス濃度が0.15cc/100g以下であることを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は平版印刷版用支持体の製造方法に関する、特に電解粗面化性の良い特に表面の傷状の欠陥がなくかつ強度バラツキの少ないアルミニウム支持体の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】印刷版用アルミニウム支持体、とくにオフセット印刷版用支持体としてはアルミニウム板（アルミニウム合金板を含む）が用いられている。一般にアルミニウム板をオフセット印刷版用支持体として使用するためには、感光材料との適度な接着性と保水性を有していることが必要である。このためにはアルミニウム板の表面を均一かつ緻密な砂目を有するように粗面化しなければならない。この粗面化処理は製版後実際にオフセット印刷を行ったときに版材の印刷性能や耐刷力に著しい影響をおよぼすので、その良否は版材製造上重要な要素となっている。

【0003】印刷版用アルミニウム支持体の粗面化方法としては、交流電解エッチング法が一般的に採用されており、電流としては、普通の正弦波交流電流、矩形波などの特殊交番波形電流が用いられている。そして、黒鉛等の適当な電極を対極として交流電流により、アルミニウム板の粗面化処理を行うもので、通常一回の処理で行われているが、そこで得られるピット深さは全体的に浅く、耐刷性能に劣るものであった。このため、その直径

に比べて深さの深いピットが均一かつ緻密に存在する砂目を有する印刷版用支持体として好適なアルミニウム板が得られるように、数々の方法が提案されている。その方法としては、特殊電解電源波形を使った粗面化方法

（特開昭53-67507号公報）、交流を使った電解粗面化時の陽極時と陰極時の電気量の比率（特開昭54-65607号公報）、電源波形（特開昭55-25381号公報）、単位面積あたりの通電量の組合わせ（特開昭56-29699号公報）などが知られている。また、機械的な粗面化と組みあわせた（特開昭55-142695号公報）なども知られている。

【0004】一方、アルミニウム支持体の製造方法としては、アルミニウムのインゴットを溶解保持してスラブ（厚さ400～600mm、幅1000～2000mm、長さ2000～6000mm）を鋳造し、スラブ表面の不純物組織部分を面削機にかけて3～10mmづつ切削する面削工程を経た後、スラブ内部の応力の除去と組織の均一化の為、均熱炉において480～540℃、6～12時間保持する均熱化処理工程を行い、しかる後に熱間圧延を480～540℃で行う。熱間圧延で5～40mmの厚みに圧延した後、室温で所定の厚みに冷間圧延を行う。またその後組織の均一化のため焼鈍を行い、平坦度の良い板にするため矯正する。この様にして作られたアルミニウム支持体を平版印刷版用支持体としていた。

【0005】しかしながら、電解粗面化処理の場合は特に対象となるアルミニウム支持体の影響を受けやすく、アルミニウム支持体を溶解保持→鋳造→面削→均熱という工程を通して製造する場合、加熱、冷却をくり返し、面削という表面層を削り取る工程があったとしても、表面層に金属合金成分などのばらつきを生じて平版印刷版としては得率低下の原因となっていた。

【0006】これに対して、本出願人は先にアルミニウム支持体の材質のバラツキを少くし、電解粗面化処理の得率を向上させることによって品質の優れた得率のよい平版印刷版を作れる方法として、アルミニウム溶湯から鋳造、熱間圧延を連続して行い、薄板の熱間圧延コイルを形成させた後、冷間圧延、熱処理、矯正を行ったアルミニウム支持体の製造方法において、前記溶湯供給ノズルにおける溶湯の温度分布がノズル先端において30℃以内であることを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法を提案した。（特願平5-72842号明細書）

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら先に提案した方法では溶湯の温度分布巾を30℃以内になるようにすることで、幅方向の微量合金成分分布を均一にでき、粗面化した際に、均一な砂目を得られたが、双ロールで連続鋳造を行なう場合、Al溶湯を冷却凝固すると同時に圧延加工を施すことになり、Al溶湯の温度が高

すぎたり、低すぎたりすると圧延加工が均一にできないという不具合があることがわかった。さらに、一定条件で安定して連続鋳造を行なうのに適した温度では、連続鋳造開始時に、すぐに凝固してしまい、連続鋳造が開始できないという不具合もあることがわかった。またさらに、溶湯中の $H_2$ ガス濃度を制御していないため、溶湯中の $H_2$ ガスが所定量よりも多いと、支持体内部及び表面に空隙が残ることになり、表面の欠陥や引っ張り強度低下につながる不具合があることがわかった。特に、双ロールを用いて直接板状に連続鋳造を行なう場合には、表面近辺の欠陥は、最終製品に大きな悪影響を及ぼすことになる。

【0008】本発明の目的はアルミニウム支持体の材質のバラツキを少なくし、電解粗面化処理の得率を向上させると共に、平版印刷版としての機械的強度のバラツキを押さえ、印刷作業中に版が切断するといった不具合を一掃し、安定した平版印刷版用支持体の製造方法を提供することにある。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、アルミニウム支持体と電解粗面化処理の関係を鋭意研究して来た結果、本発明を見出したものである。即ち、本発明の上記目的は、

① アルミニウム溶湯から双ロールで直接板状に連続鋳造圧延した後、冷間圧延、熱処理をそれぞれ1回以上行ない、さらに矯正を行なったアルミニウム支持体を粗面化する平版印刷版用支持体の製造方法において、前記鋳造機直前の溶湯温度を鋳造開始時の温度が定常運転の温度より $20^\circ\text{C}$ 以上高くなるようにして連続鋳造を行なうことを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。

② 前記連続鋳造機直前の溶湯温度を鋳造開始時において $710^\circ\text{C}\sim 740^\circ\text{C}$ の範囲とし、その後定常運転時の温度を $670^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ の範囲まで下げて連続鋳造を行なうことを特徴とする前項1に記載の平版印刷版用支持体の製造方法。

③ アルミニウム溶湯から双ロールで直接板状に連続鋳造圧延した後、冷間圧延、熱処理をそれぞれ1回以上行ない、さらに矯正を行なったアルミニウム支持体を粗面化する平版印刷版用支持体の製造方法において、前記連続鋳造機直前の溶解したアルミニウム溶湯に、脱 $H_2$ ガス処理を施し、脱 $H_2$ ガス処理直後の、溶湯中の $H_2$ ガス濃度が $0.12\text{cc}/100\text{g}$ 以下で、かつ双ロール直前における溶湯中の $H_2$ ガス濃度が $0.15\text{cc}/100\text{g}$ 以下であることを特徴とする平版印刷版用支持体の製造方法。によって達成される。

【0010】本発明において、アルミニウム溶湯から、双ロールで直接板状に連続鋳造圧延する方法としては、ハンター法、3C法などの方法を用いることが出来る。また、特開昭60-238001号公報、特開昭60-240360号公報などには薄板のコイルを作成する方

法が開示されている。溶湯供給ノズルにおける幅方向の溶湯温度分布はノズル先端において一定範囲以内にする。さらに、鋳造開始時の溶湯温度を定常運転時の溶湯温度より $20^\circ$ 以上高くする。さらに望ましくは、鋳造開始時の温度が $710^\circ\text{C}\sim 740^\circ\text{C}$ 、定常運転時の温度が $670^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ の範囲になるようにすることが尚好ましい。そうすることによって粗面化性の優れた平版印刷版用支持体を低コストでかつ得率よく製造することが出来る。本発明において、鋳造開始時、定常運転時の溶湯温度を変える方法としては、溶解炉、保持炉の温度を変える方法や、溶解炉・保持炉と溶湯供給ノズルの間に加熱手段を設け、鋳造開始時のみ加熱する方法が用いられる。本発明において脱ガス処理とは例えば溶湯中にArガス等の不活性ガスを回転ノズルを用いて吹き込み $H_2$ ガスを除去する方法が一般的であるが、本発明はこの方法に限定されない。 $H_2$ ガス濃度の測定にはテレガス法等が用いられる。

【0011】図1の工程概念図を用いて本発明に用いるアルミニウム支持体の製造方法の実施態様の1例について更に具体的に説明する。1は溶解保持炉でここでインゴットは溶解保持される。ここから、溶湯は脱ガス槽2を通り、湯溜り3を経由して溶湯供給ノズル4を通して双ロール連続鋳造機7に送られる。その際脱ガス処理直後の溶湯中の $H_2$ ガス濃度は $0.12\text{cc}/100\text{g}$ 以下、かつ双ロール直前の溶湯中の $H_2$ ガス濃度は $0.15\text{cc}/100\text{g}$ 以下に制御するのが好ましい。又溶湯温度は鋳造開始時の温度が定常運転時の温度より $20^\circ\text{C}$ 以上高くなるようにノズルと溶解保持炉の間に設けた加熱ユニット5を用いて制御する。その際の前記鋳造開始時の温度は $710^\circ\text{C}\sim 740^\circ\text{C}$ 定常運転時の温度は $670^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ が望ましい。双ロール連続鋳造機ではアルミニウム溶湯から直接4~30mmの厚みの薄板を形成する。コイラー8で巻取った後は引続いて図2、図3、図4にそれぞれ示すように冷間圧延機9、熱処理工程10、矯正装置11にかけてアルミニウム支持体を製造する。

【0012】それらの製造条件について更に詳しく説明すると、溶解保持炉1ではアルミニウムの融点以上の温度に保持させる必要があり、その温度はアルミニウム合金成分によって適時変化する。一般に $800^\circ\text{C}$ 以上である。また、アルミニウム溶湯の酸化物発生の抑制、品質上有害となるアルカリ金属の除却策として、適宜、不活性ガスパージ、フラックス処理等が行なわれる。 $H_2$ ガス濃度の調節には脱ガス槽を使用して、 $H_2$ ガス濃度を $0.12\text{cc}/100\text{g}$ 以下に制御する。引き続き溶湯供給ノズルを経て、双ロール連続鋳造機のような鋳造機によって鋳造される。その際溶湯供給ノズル直前における溶湯温度を測定し、鋳造開始時の温度を定常運転時の温度より $20^\circ\text{C}$ 以上高く、鋳造機直前の溶湯温度を鋳造開始時において $710^\circ\text{C}\sim 740^\circ\text{C}$ に定常運転時の温度

を670℃～700℃にして供給する。湿度の変更方法としては、例えば脱ガス槽に加熱ユニットを設ける等、溶解・保持炉とノズルの間に加熱手段を設ける方法が用いられる。すなわち、鑄造開始時のみ加熱ユニットの出力を上げ溶湯温度が710～740℃になるようにし、定常運転時は出力を下げるか、又はオフすることで670～700℃の溶湯温度になるようになる。鑄造方式には色々あるが、現在工業的に稼働している双ロール連続鑄造法としてはハンター法、3C法等がある。鑄造温度は方式、合金によって異なるが、700℃付近が用いられる。ハンター法、3C法を採用した場合、溶湯を凝固させると共に双ロール間で圧延加工を行なうことができる。この様にして得られた板材を冷間圧延機9によって、規定の厚みに圧延する。その際、結晶粒の大きさをそろえるため、中間焼鈍等の熱処理工程10を行い、更に冷間圧延機9をさし挟んで行ってもよい。つぎに矯正装置11によって矯正を行ない、所定の平面性を与え、アルミニウム支持体を作り、これを粗面化する。また、矯正は最後の冷間圧延に含めて行うこともある。

【0013】本発明における平版印刷版用支持体の粗面化の方法は機械的粗面化、化学的粗面化、電気化学的粗面化及びそれらの組合わせ等各種用いられる。機械的な砂目立て法としては、例えばボールグレイン、ワイヤグレイン、ブラッシンググレイン、液体ホーニング法などがある。また電気化学的砂目立て方法としては、交流電解エッチング法が一般的に採用されており、電流としては、普通の正弦波交流電流あるいは矩形波など、特殊交番電流が用いられている。またこの電気化学的砂目立ての前処理として、苛性ソーダなどでエッチング処理をしても良い。

【0014】また電気化学的粗面化を行う場合、塩酸または硝酸主体の水溶液で交番電流によって粗面化されるのが良い。以下詳細に説明する。先ず、アルミニウム支持体は、まずアルカリエッチングされる。好ましいアルカリ剤は、苛性ソーダ、苛性カリ、メタ珪酸ソーダ、炭酸ソーダ、アルミン酸ソーダ、グルコン酸ソーダ等である。濃度0.01～20%、温度は20～90℃、時間は5sec～5min間の範囲から選択されるのが適当であり、好ましいエッチング量としては0.1～5g/m<sup>2</sup>である。

【0015】特に不純物の多い支持体の場合、0.01～1g/m<sup>2</sup>が適当である。(特開平1-237197号公報)。引き続き、アルカリエッチングしたアルミニウム板の表面にアルカリに不溶な物質(スマット)が残存するので、必要に応じてデスマット処理を行っても良い。

【0016】前処理は上記の通りであるが、引き続き、本発明として塩酸、または硝酸を主体とする電解液中で交流電解エッチングされる。交流電解電流の周波数としては、0.1～100Hz、より好ましくは0.1～

1.0又は10～60Hzである。液濃度としては、3～150g/リットル、より好ましくは5～50g/リットル、浴内のアルミニウムの溶解量としては50g/リットル以下が適当であり、より好ましくは2～20g/リットルである。必要によって添加物を入れても良いが、大量生産をする場合は、液濃度制御などが難しくなる。また、電流密度は、5～100A/dm<sup>2</sup>が適当であるが、10～80A/dm<sup>2</sup>がより好ましい。また、電源波形としては、求める品質、使用されるアルミニウム支持体の成分によって適時選択されるが、特公昭56-19280号、特公昭55-19191号各公報に記載の特殊交番波形を用いるのがより好ましい。この様な波形、液条件は、電気量とともに求める品質、使用されるアルミニウム支持体の成分などによって適時選択される。

【0017】電解粗面化されたアルミニウムは、次にスマット処理の一部としてアルカリ溶液に浸漬しスマットを溶解する。アルカリ剤としては、苛性ソーダなど各種あるが、PH10以上、温度25～60℃、浸漬時間1～10secの極めて短時間で行うことが好ましい。次に硫酸主体の液に浸漬する。硫酸の液条件としては、従来より一段と低い濃度50～400g/リットル、温度25～65℃が好ましい。硫酸の濃度を400g/l以上、又は温度を65℃以上にすると処理槽などの腐食が大きくなり、しかも、マンガンが0.3%以上あるアルミニウム合金では、電気化学的に粗面化された砂目が崩れてしまう。また、アルミニウム素地の溶解量が0.2/m<sup>2</sup>以上エッチングされると、耐刷力が低下して来るので、0.2g/m<sup>2</sup>以下にすることが好ましい。

【0018】陽極酸化皮膜は、0.1～10g/m<sup>2</sup>、より好ましくは0.3～5g/m<sup>2</sup>を表面に形成するのが良い。陽極酸化の処理条件は、使用される電解液によって種々変化するので一概には決定されないが、一般的には電解液の濃度が1～80重量%、液温5～70℃、電流密度0.5～60A/cm<sup>2</sup>、電圧1～100V、電解時間1秒～5分の範囲が適当である。この様にして得られた陽極酸化皮膜を持つ砂目のアルミニウム板はそれ自身安定で親水性に優れたものであるから、直ちに感光性塗膜を上設ける事も出来るが、必要により更に表面処理を施す事が出来る。

【0019】たとえば、先に記載したアルカリ金属珪酸塩によるシリケート層あるいは、親水性高分子化合物よりなる下塗層を設けることができる。下塗層の塗布量は5～150mg/m<sup>2</sup>が好ましい。

【0020】次に、このように処理したアルミニウム支持体上に感光性塗膜を設け、画像露光、現像して製版した後に、印刷機にセットし、印刷を開始する。

【0021】

【実施例】

(実施例-1、比較例-1、-2、-3) 図1に示す連

続铸造装置を用い、溶解保持炉1で溶解保持したアルミニウム溶湯を脱H<sub>2</sub>ガス槽2を経由して湯だめ3に送り、溶湯供給ノズル4から、水冷双ロール連続铸造機7に供給し厚さ7mmの板を連続铸造した。その際铸造前の溶湯温度を湯溜め3にて、温度測定器6を用いて測定した。加熱ユニットの加熱条件を変えることで、連続铸造前の溶湯温度を、連続铸造開始時、及び定常運転時で変更し、本発明の実施例-1及び比較例-1、-2、-3となるサンプルを铸造した。連続铸造が可能であった例については連続铸造が定常運転に入った以降の铸造板を採取し評価サンプルとした。連続铸造圧延の均一性を評価する方法として、厚さ7mmの铸造板の断面の結晶組織を、圧延方向に数ヶ所観察した。また、同じ铸造板を冷間圧延でt 0.5mmまで圧延し、500℃10分間の熱処理を行なった後最終圧延でt 0.24に仕上 \*

(感光液)

N-(4-ヒドロキシフェニル)、メタクリルアミド/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリロニトリル/メチルメタクリレート/メタクリル酸(=15:10:30:38:7モル比)共重合体(平均分子量60000)

.....5.0g

4-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドの

縮合物の六弗化リン酸塩

.....0.5g

亜リン酸

.....0.05g

ジクトリアビューブルーBOH(保土ヶ谷化学(株)社製).....0.1g

2-メトキシエタノール

.....100.0g

このようにして作製した感光性平版印刷版に、真空焼粋中で透明ネガティブフィルムを通して、1mの距離から3kwのメタルハライドランプにより50秒間露光を行※

※ になったのち、下記組成の現像液で現像しアラビアガム水溶液でガム引きして平版印刷版とした。

【0023】

(現像液)

亜硫酸ナトリウム

.....5.0g

ベンジルアルコール

.....30.0g

炭酸ナトリウム

.....5.0g

イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム

.....12.0g

純水

.....1000.0g

この様にして製版された平版印刷版を用いて、通常の手順で印刷した結果、表1の結果となった。

【0024】

【表1】

\* げ、矯正を行なった。このようにして出来たアルミニウム板を平版印刷版用支持体として用い、15%苛性ソーダ水溶液でエッチング量が5g/m<sup>2</sup>になる様に温度50℃でエッチングし、水洗後150g/リットル、50℃の硫酸液中に10sec浸漬してデスマットし、水洗した。更に支持体を16g/リットルの硝酸水溶液中で、特公昭55-19191号公報に記載の交番波形電流を用いて、電気化学的に粗面化した。電解条件としては、アノード電圧V<sub>A</sub>=14ボルト、カソード電圧V<sub>C</sub>=12ボルトとして、陽極時電流量が、350クーロン/dm<sup>2</sup>となる様にした。

【0022】以上の如くして作成した基板1~4に下記組成物を、乾燥後の塗布重量が2.0g/m<sup>2</sup>になる様に塗布して感光層を設けた。

試料 No.	試料内訳	溶湯温度		連続鋳造	定常運転時に採取したサンプルの評価	
		連続鋳造開始時	連続鋳造定常運転時		結晶組織の均一性	印刷性
1	実施例-1	725℃	685℃	可能	均一	良好
2	比較例-1	725℃	725℃	可能	不均一	不良
3	比較例-2	725℃	750℃	可能だが不安定	——	——
4	比較例-3	685℃	——	不可	——	——

【0025】上表のように、溶湯温度を、連続鋳造開始時の温度を定常運転時より20℃以上高くすることで、均一で、印刷性もすぐれた平版印刷版用支持体を製造することができた。

【0026】（実施例-2，-3，比較例-4，-5）Fe：0.3%，Si：0.07%，Cu：0.01%，Ti：0.03%を含み、残部がアルミニウム及び不可避不純物であるアルミニウム溶湯を溶解保持炉1にて作製し、脱H<sub>2</sub>ガス槽2にて溶湯中にArガスを吹き込みH<sub>2</sub>ガスの除去を行なった。H<sub>2</sub>ガスの除去を行なった溶湯は湯溜り3を経由して溶湯供給ノズル4を通過して双ロール連続鋳造機7に送られ、直接板状に連続鋳造圧延される。H<sub>2</sub>ガスの濃度を確認するため、脱H<sub>2</sub>ガス処理直後の溶湯及び溶湯供給ノズル出口での溶湯のH\*

表

\*<sub>2</sub> ガス濃度を測定した。H<sub>2</sub>ガス濃度の測定にはテレガス法等が用いられる。本発明の実施例-2，-3及び比較例-4，-5を得るため、脱ガス処理を行わない又はArガスの通気時間を変更する等で種々のH<sub>2</sub>ガス濃度条件にてt7mmの板を連続鋳造圧延した。さらに冷間圧延でt0.5mmまで圧延し、500℃で10分間の熱処理を行なった後、最終圧延でt0.24に仕上げ、矯正を行なった。この板を前記実施例-1，比較例-2，-3と同じ方法で平版印刷版とし、印刷テストを実施し、印刷物表面の印刷不良発生有無を調べた。テスト材の内訳及びテスト結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

サンプル		H <sub>2</sub> ガス濃度(cc/100g)		印刷不良
		脱ガス直後	ノズル出口	
5	実施例-2	0.10	0.12	無
6	実施例-3	0.12	0.15	無
7	比較例-4	0.15	0.20	有
8	比較例-5	0.60	0.62	有

【0028】表2に示すように、H<sub>2</sub>ガス濃度を、脱ガス直後において0.12cc/100g以下、ノズル出口において0.15cc/100g以下にすることで、印刷不良の比較例-4，-5に発生した箇所に対応する平版印刷版上の箇所を観察すると表面に欠陥が発生していることが確認できた。

【0029】

【発明の効果】上記のように、本発明の平版印刷版用支持体の製造方法によって製造された平版印刷版は、電解粗面化処理の得率を向上させると共に粗面化適性にすぐれた結果印刷性能が優れたものとなった。更にアルミニウム支持体中に欠陥が減少することで印刷不良の発生を防止することができた。さらに、引張り強度のような機械的性質のバラツキを少くし、印刷作業中に版が切れて

しまうといった問題を解決出来た。更にアルミニウム支持体の製造工程が安定し合理化されたことによる原材料コストの低減の効果も大きく、特に平版印刷版用支持体の品質向上及びコスト低減に大きく貢献する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の平版印刷版用支持体の製造方法の連続鋳造工程の一実施例の工程の概念図。

【図2】本発明の平版印刷版用支持体の製造方法の冷間圧延工程の一実施例の概念図

【図3】本発明の平版印刷版用支持体の製造方法の熱処理工程の一実施例の概念図

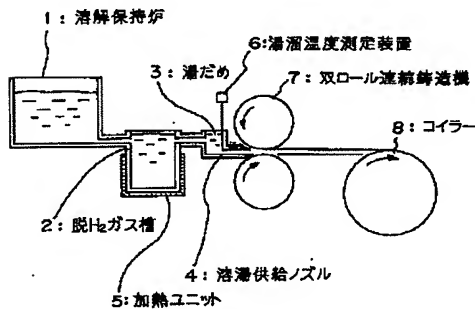
\*

\* 【図4】本発明の平版印刷版用支持体の製造方法の矯正装置の一実施例の概念図

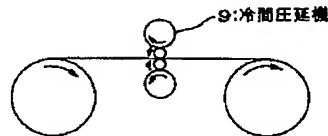
【符号の説明】

- 1 溶解保持炉
- 2 脱H<sub>2</sub>ガス槽
- 3 湯溜め
- 4 溶湯供給ノズル
- 5 加熱ユニット
- 6 湯溜温度測定装置
- 7 双ロール連続鋳造機
- 8 コイラー

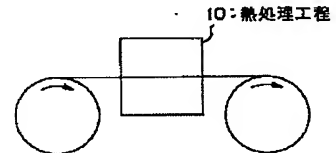
【図1】



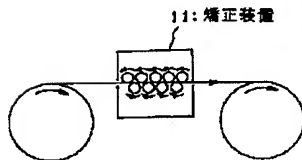
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成6年3月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】それらの製造条件について更に詳しく説明すると、溶解保持炉1ではアルミニウムの融点以上の温度に保持させる必要があり、その温度はアルミニウム合金成分によって適時変化する。一般に800℃以上である。また、アルミニウム溶湯の酸化物発生の抑制、品質上有害となるアルカリ金属の除却策として、適宜、不活性ガスパージ、フラックス処理等が行なわれる。H<sub>2</sub>ガス濃度の調節には脱ガス槽を使用して、H<sub>2</sub>ガス濃度を0.12cc/100g以下に制御する。引き続き溶湯

供給ノズルを経て、双ロール連続鋳造機のような鋳造機によって鋳造される。その際溶湯供給ノズル直前における溶湯温度を測定し、鋳造開始時の温度を定常運転時の温度より20℃以上高く、望ましくは鋳造機直前の溶湯温度を鋳造開始時において710℃～740℃に定常運転時の温度を670℃～700℃にして供給する。温度の変更方法としては、例えば脱ガス槽に加熱ユニットを設ける等、溶解・保持炉とノズルの間に加熱手段を設ける方法が用いられる。すなわち、鋳造開始時のみ加熱ユニットの出力を上げ溶湯温度が710～740℃になるようにし、定常運転時は出力を下げるか、又はオフすることで670～700℃の溶湯温度になるようになる。鋳造方式には色々あるが、現在工業的に稼働している双ロール連続鋳造法としてはハンター法、3C法等がある。鋳造温度は方式、合金によって異なるが、700℃



付近が用いられる。ハンター法、3C法を採用した場合、溶湯を凝固させると共に双ロール間で圧延加工を行なうことができる。この様にして得られた板材を冷間圧延機9によって、規定の厚みに圧延する。その際、結晶粒の大きさをそろえるため、中間焼鈍等の熱処理工程10を行い、更に冷間圧延機9をさし挟んで行ってもよい。つぎに矯正装置11によって矯正を行ない、所定の平面性を与え、アルミニウム支持体を作り、これを粗面化する。また、矯正は最後の冷間圧延に含めて行うこともある。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】

【実施例】

(実施例-1, 比較例-1, -2, -3) 図1に示す連続鋳造装置を用い、溶解保持炉1で溶解保持したアルミニウム溶湯を脱H<sub>2</sub>ガス槽2を経由して湯だめ3に送り、溶湯供給ノズル4から、水冷双ロール連続鋳造機7に供給し厚さ7mmの板を連続鋳造した。その際鋳造前の溶湯温度を湯溜め3にて、温度測定器6を用いて測定した。加熱ユニットの加熱条件を変えることで、連続鋳造前の溶湯温度を、連続鋳造開始時、及び定常運転時で変更し、本発明の実施例-1及び比較例-1, -2, -3となるサンプルを鋳造した。連続鋳造が可能であった例については連続鋳造が定常運転に入った以降の鋳造板を採取し評価サンプルとした。連続鋳造圧延の均一性を評価する方法として、厚さ7mmの鋳造板の断面の結晶組織を、圧延方向に数ヶ所観察した。また、同じ鋳造板を冷間圧延でt0.5mmまで圧延し、500℃10分間の熱処理を行なった後最終圧延でt0.24に仕上げ、矯正を行なった。このようにして出来たアルミニウム\*

\*ム板を平版印刷版用支持体として用い、15%苛性ソーダ水溶液でエッチング量が5g/m<sup>2</sup>になる様に温度50℃でエッチングし、水洗後150g/リットル、50℃の硫酸液中に10sec浸漬してデスマットし、水洗した。更に支持体を16g/リットルの硝酸水溶液中で、特公昭55-19191号公報に記載の交番波形電流を用いて、電気化学的に粗面化した。電解条件としては、アノード電圧V<sub>A</sub>=14ボルト、カソード電圧V<sub>C</sub>=12ボルトとして、陽極時電流量が、350クーロン/dm<sup>2</sup>となる様にした。次いで、水酸化ナトリウム5%水溶液中でアルミニウム板の溶解量が0.5g/m<sup>2</sup>となるように化学的なエッチング処理を行なった後、60℃、300g/リットルの硫酸液中に20秒間浸漬してデスマット処理を行なった。さらに硫酸150g/リットル、アルミニウムイオン濃度2.5g/リットルの水溶液中で極間距離150mmにおいて電圧22Vの直流によって60秒間陽極酸化処理を行なった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】

【発明の効果】上記のように、本発明の平版印刷版用支持体の製造方法によって製造された平版印刷版は、電解粗面化処理の得率を向上させると共に粗面化適性にすぐれた結果印刷性能が優れたものとなった。更にアルミニウム支持体中に欠陥が減少することで印刷不良の発生を防止することができた。さらに、引張り強度のような機械的性質のバラツキを少くし、印刷作業中に版が切れてしまうといった問題を解決出来る。更にアルミニウム支持体の製造工程が安定し合理化されたことによる原材料コストの低減の効果も大きく、特に平版印刷版用支持体の品質向上及びコスト低減に大きく貢献する。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

B41N 1/08

識別記号

庁内整理番号

8808-2H

F I

技術表示箇所